

CORROSION-PREVENTING AGENT FOR CONCRETE

CORROSION-PREVENTING AGENT FOR CONCRETE

Patent Number: JP6115992
Publication date: 1994-04-26
Inventor(s): HAMAGUCHI TETSUO; others: 02
Applicant(s): NIPPON ZEON CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6115992

Application Number: JP19920282544 19920928

Priority Number(s):

IPC Classification: C04B24/26; C08L35/00; C08L45/00

EC Classification:

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prevent the corrosion of steel bars in concrete with chlorine by adding the salt of a dicyclopentadiene monomer- α , β -unsaturated dicarboxylic acid anhydride addition copolymer sulfonation product to the concrete.

CONSTITUTION: (A) The dicyclopentadiene monomer is dicyclopentadiene or its lower alkyl-substituted product, and the dicyclopentadiene is usually used. (B) Maleic anhydride is used as the acid anhydride. The ratio of the component A to the component B is 1 mole: 0.8-1.3 moles. The number-average molecular weight of the addition copolymer sulfonation product is 500-20000 (removing the sulfonate groups). The content of the sulfonate groups is controlled to ≥ 2 wt.% as a sulfur content. The salt is usually Na salt or NH_4 salt. The polymerization reaction is performed in the presence of a radical polymerization initiator at 40-100 deg.C for 2-20hr. A sulfonating agent is added to the salt to introduce the sulfonate groups. This corrosion-preventing agent is used in an amount of 0.1-3 pts.wt. per 100 pts.wt. of a cement.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-115992

(43) 公開日 平成6年(1994)4月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 24/26	H			
	Z			
C 0 8 L 35/00	L H R	7921-4 J		
45/00	L K B	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-282544	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月28日	(72) 発明者	浜口 哲夫 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72) 発明者	浮田 啓三 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72) 発明者	森口 勝男 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54) 【発明の名称】 コンクリート用防錆剤

(57) 【要約】

【目的】 使用量が少なく、効果が長時間持続するコンクリート用防錆剤を提供する。

【構成】 分子量1800、ヨウ素価196のジシクロペンタジエン-無水マレイン酸共重合体(モル比1.08/1.0)のナトリウム塩水溶液に重亜硫酸ソーダを加えて得られた、硫黄含量7.9%、ヨウ素価0のジシクロペンタジエン-無水マレイン酸共重合体のスルホン化物の水溶性塩を含有することからなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジシクロペンタジエン系単量体と α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物との付加重合体のスルホン化物の塩を含有することを特徴とするコンクリート防錆剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はコンクリート防錆剤に関し、詳しくはジシクロペンタジエン系単量体と α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物との付加重合体であって、かつスルホン基及び酸無水物基を含有する共重合体の水溶性または水分散性の塩を有効成分とするコンクリート防錆剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 コンクリート中の鉄筋は海砂を細骨材として用いると塩素イオンによって発錆が促進されて鉄筋コンクリート構造物の耐久性が著しく低下する。このような鉄筋の発錆を防止する手段として防錆剤をコンクリート中に添加することが一般的であり、防錆剤としては亜硝酸塩、重クロム酸塩あるいは亜硝酸塩と無機リン酸塩との併用等が用いられている。しかし防錆剤として亜硝酸塩を使用した場合に相当多量に使用しなければ防錆効果を得ることができず、またその効果は比較的短時間しか持続しない。重クロム酸塩の場合はコンクリートの圧縮強度が低下する傾向があり、また、毒性を有するクロム化合物の流出が考えられる。さらに、亜硝酸塩に無機リン酸塩とを併用する場合は長期における発錆の抑制効果が低下する欠点があり、また、リン化合物の流出により廃水の富栄養化が進み、赤潮の発生等の公害問題が生じる可能性がある。このように従来のコンクリート防錆剤を使用した場合には種々の解決すべき問題が存在した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明者等は従来技術にみられる前記のごとき欠点を解決すべく鋭意検討を進めた結果、ジシクロペンタジエン系共重合体のスルホン化物のアルカリ金属塩をコンクリートに添加すると、鉄筋の発錆を抑制する効果を見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、ジシクロペンタジエン系単量体（以下DCP系モノマーと略称する）と α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物（以下酸無水物系モノマーと略称する）との付加重合体のスルホン化物の塩を含有することを特徴とするコンクリート防錆剤が提供される。

【0005】 本発明のコンクリート防錆剤の有効成分である水溶性または水分散性の重合体の塩は、前記したごとくDCP系モノマーと酸無水物系モノマーとの付加重合体のスルホン化物の塩である。用いられるDCP系

2

モノマーはジシクロペンタジエンまたはその低級アルキル置換体であるが、入手の容易さなどの面から通常ジシクロペンタジエンが賞用される。一方、酸無水物系モノマーとしては無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などが例示されるが、反応性、品質、経済性などの面から無水マレイン酸がもっとも賞用される。

【0006】 かかるスルホン化物の調製に際しては、通常前記付加重合体を合成したのちスルホン化する方法が採用されるが、必ずしもこの方法に限定されるものではなく、DCP系モノマーを予めスルホン化してスルホジヒドロジシクロペンタジエン系モノマー（以下、スルホン化DCP系モノマーと略称する）としたのち、該モノマーと酸無水物系モノマーとを付加重重合せしめることによって得ることもできる。

【0007】 また該付加重合体を構成するモノマー成分の割合は、通常、DCP系モノマー1モル当り、酸無水物系モノマー0.8～1.3モル、好ましくは0.9～1.2モルの範囲である。この際、酸無水物系モノマーの含量が過度に低い場合には目的とする生成物が得られにくく、逆に過度に大きくなるとスルホン基の導入の面で困難が生ずる。なお、前記スルホン化DCP系モノマーを使用する場合の酸無水物系モノマー成分の割合も、通常、スルホン化DCP系モノマー1モル当り0.8～1.3モルである。

【0008】 本発明で使用する該付加重合体のスルホン化物の分子量は、コンクリート防錆剤としての機能を果たす範囲内であればとくに制限されないが、通常はスルホン基を除外した数平均分子量で500～20,000、好ましくは1,000～10,000であり、分子量がこれ以上大きくなるとコンクリートに添加した場合の分散性能が大巾に低下し、逆に分子量が過度に小さい場合にも分散性能が不充分となるために、防錆剤としての機能を発揮できなくなる。

【0009】 さらに該スルホン化物のスルホン基含有量はスルホン化反応の条件または反応に供するスルホン化DCP系モノマーの使用量を適宜選択することによって調節可能であるが、通常はポリマー中に存在する「DCP系モノマー」単位の少なくとも20モル%以上、好ましくは40モル%以上がスルホン基を有するものとして存在するような割合であり、このようなスルホン基含有量をポリマー中の硫黄含量で表示すると、通常2重量%以上、好ましくは4重量%の割合である。この際、スルホン基含有量が増すにつれて防錆剤としての効果は増加する傾向を示す。

【0010】 本発明において使用する塩は、かかるスルホン化物中に存在するスルホン基及び酸無水物基の少なくとも一部が塩を形成している水溶性または水分散性の水性重合体塩である。かかる塩の具体例としてはナトリウム塩、カリウム塩などのときアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などが例示されるが、通常は性能

3

及び経済性を見地からナトリウム塩、アンモニウム塩が賞用される。またスルホン基及び酸無水物基の中和の度合は重合体塩が水溶性または水分散性となる範囲内で適宜選択すればよく、さらにスルホン基及び酸無水物基がそれぞれ異なった塩を形成していてもよい。

【0011】次にかかる重合体塩の調製法の一具体例を示すと次のとおりである。まずDCP系モノマーと酸無水物系モノマーとを常法に従ってラジカル共重合せしめることによって付加共重合体が得られる。かかる重合反応は、通常、溶剤の存在もしくは不存在下にラジカル開始剤を用いて40～100℃の温度で2～20時間両モノマーを重合することによって行われる。この際、重合温度が高くなるにつれてゲル化やDCP系モノマーの分解が生じやすくなるので注意を要する。また反応に供する両モノマーの仕込み組成は目的とする付加共重合体の組成に応じて適宜選択されるが、通常はDCP系モノマー1モル当り酸無水物系モノマー0.1～1.0モルの範囲である。

【0012】反応に用いられるラジカル開始剤はポリカルボン酸系重合体の合成に際して一般に使用されているものであればいずれでもよく、その具体的な例としてベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシビバレイトなどのときパーオキシ系触媒； α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α 、 α' -アゾ α -エチルブチロニトリルなどのときアゾビス系触媒；レドックス系触媒などが例示されるが、なかでも100℃以下の半減期（10時間）をもつものが賞用される。また重合溶剤は必ずしも用いる必要はないが、重合体のゲル化防止の見地からシクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、酢酸エチルなどのとき生成重合体に対する良溶媒を使用することが好ましい。

【0013】かくして得られたDCP系モノマーと酸無水物系モノマーとの付加共重合体は次いで水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのときアルカリ水溶液中で中和され、ここで酸無水物基の少なくとも一部が塩を形成している付加共重合体の塩が得られる。そして、さらに、該付加共重合体の塩の水溶液にスルホン化剤を添加して、ポリマー中のDCP系モノマーに基因する二重結合にスルホン基を導入することにより、目的とする重合体塩が得られる。スルホン化剤としては、一般に重亜硫酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などの重亜硫酸塩が用いられるが、場合により亜硫酸塩や亜硝酸ガスを用いて系中で重亜硫酸塩を調製し、それを反応に供することもできる。また反応に際しては反応促進剤として酸化剤を併用することが好ましく、その具体例として例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどのとき過酸化剤；硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、過酸化水素、酸素、有機過酸化剤などが例示される。

【0014】スルホン化剤の使用割合は目的とする生成

4

物に応じて適宜選択されるが、一般に反応が定量的に進行するところから理論値またはやや過剰量とするだけで充分である。またスルホン化反応に際しては反応系のpHを8以下、好ましくは7～5に制御することが適切であり、pHの値が過度に大きくなると反応性が阻害され、逆に過度に小さくなると付加共重合体塩の溶解性に劣るようになる。しかし前記のごときpHの範囲内であれば反応は速やかに進行するので、反応条件は通常反応温度室温～180℃、反応時間1～25時間で充分である。

【0015】かくして重合体塩の水溶液が調製されるが、本発明においては必要に応じて水溶液から重合体塩を分離乾燥することによって固形の重合体塩を取得することもできる。

【0016】本願発明のコンクリート防錆剤の使用量は特に限定されないが、通常はコンクリート中のセメント100重量部に対して、重合体塩として0.1～3重量部が適当である。

【0017】本願発明のコンクリート防錆剤はコンクリート練り混ぜの際にコンクリートに添加されるが、ミキサ中にコンクリート諸材料を投入し混ぜてコンクリートを製造するときに添加するのが最も一般的な添加態様である。レディミクストコンクリートのようにコンクリートを製造した時点とこれを施工する時点との間に相当長時間の間隔がある場合においては、コンクリートを製造するときに、施工直前に行なわれる再混練の時点とに分けて別々に添加してもよく、また、コンクリート製造時には添加しないで再混練のときに両者を添加してもよい。

【0018】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例及び参考例中の部及び%はとくに断りのないかぎり重量基準である。

(参考例1) 重合体中の無水マレイン酸とジシクロペンタジエンのモル比が1.08/1.0、分子量1800、ヨウ素価196のジシクロペンタジエン-無水マレイン酸共重合体（以下、DCP-MAH共重合体と略称する）119部に水556部苛性ソーダ20部を加え、90～100℃で加熱攪拌することによりDCP-MAH共重合体ナトリウム塩（水溶性塩〔I〕）の水溶液695部を得た。この水溶液の固形分濃度は20%であり、pHは7.8であった。次いでこの系を室温まで冷却したのち重亜硫酸ソーダ48部（DCP-MAH共重合体中に存在するジシクロペンタジエン単位1モル当り0.92モルに相当する）を含む水溶液240部（pH=5.6）を加えたところ、系のpHは6.3となった。更に30%過酸化水素水1mlを加え、空気雰囲気下に室温にて厳しく攪拌を行い、攪拌開始後10時間で反応を停止した。反応終了後、未反応重亜硫酸ソーダをJIS-K8059記載の分析法にて定量したところ全く検

5

出されなかった。次いで生成物を減圧下に加熱乾燥したところ白色粉末状の水溶性重合体塩（水溶性塩〔I I〕）187部が得られた。この水溶性塩〔I I〕につき元素分析を行って硫黄含量を調べた結果、硫黄含量は7.9%であり、またヨウ素価は0であることが確認された。これらの分析結果から、水溶性塩〔I I〕はDCP-MAH共重合体ナトリウム塩のジシクロペンタジエン単位のすべての二重結合にスルホン酸ナトリウム基（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）が導入された物質であることが確認された。

【0019】（参考例2）参考例1と同様にして得た水溶性塩〔I〕の水溶液（固形分濃度20%、 $\text{pH}=7.8$ ）695部に重亜硫酸アンモニウム32部（DCP-MAH共重合体中に含まれるジシクロペンタジエン単位1モル当り0.7モル相当）を含む水溶液160部を添加したところ、系の pH は6.0となった。次いで反応促進剤として過硫酸アンモニウム0.3部を加え、空気雰囲気下に室温にて激しく攪拌し、反応開始8時間後に反応を停止した。その後、減圧下に加熱乾燥した結果、白色粉末状の水溶性重合体塩（水溶性塩〔I I I〕）171部が得られた。分析の結果、ポリマー中の硫黄含量は6.0%、ヨウ素価は59であり、また未反応の重亜硫酸アンモニウムが検出されなかったことから、水溶性塩〔I I I〕はポリマー中の二重結合の70%にスルホン酸アンモニウム基が導入された物質であることが確認された。

【0020】（参考例3）重合体中の無水マレイン酸とジシクロペンタジエンの比が0.98/1.0、分子量3600、ヨウ素価223のDCP-MAH共重合体114部に水536部、苛性ソーダ20部を加え、90〜100℃で加熱攪拌しDCP-MAH共重合体のナトリ

6

ウム塩の水溶液（固形分濃度20%、 $\text{pH}=7.6$ ）670部を得た。この系を室温まで冷却し、重亜硫酸ソーダ51部（DCP-MAH共重合体中に含まれるジシクロペンタジエン単位1モル当り0.98倍モル相当）を含む水溶液255部を加えたところ、系の pH は6.2となった。更に過硫酸カリウム0.3部を加え、空気雰囲気下に室温で激しく攪拌反応し、反応開始10時間後に反応を停止した。次いで減圧下に加熱乾燥した結果、白色粉末状の水溶性重合体塩（水溶性塩〔I V〕）185部が得られた。分析の結果、ポリマー中の硫黄含量は8.5%、ヨウ素価は0であり、また未反応重亜硫酸ソーダが検出されなかったことから、水溶性塩〔I V〕はポリマー中のすべての二重結合にスルホン酸ナトリウム基が導入された物質であることが確認された。

【0021】（実施例1〜3、比較例1〜3）塩化ナトリウム3%含有する水酸化カルシウム飽和水溶液300mlに防錆剤として参考例で得られた水溶性塩〔I I〕、〔I I I〕および〔I V〕をそれぞれ0.3%添加した水溶液に、巾50mm×長さ150mm×厚さ0.8mmの軟鋼板（SS-41）を半分浸漬し、所定の日数経過後、水相と気相との界面部分の腐食率を測定した。腐食率は（腐食した部分の長さ）を（軟鋼板の界面部分の長さ）に対する割合として求めた。また比較例として、従来の亜硝酸塩系のコンクリート用防錆剤のバリックC（藤沢薬品（株）製）およびラスナイン（小野田セメント（株）製）をそれぞれ1.7%添加した水溶液を調整して軟鋼板の腐食率を同時に評価した。結果を表1に示した。

【0022】

【表1】

		コンクリート	軟鋼板腐食率 %	
			4日	10日
実 施 例	1	水溶性塩 (I)	0	15
	2	水溶性塩 (II)	0	18
	3	水溶性塩 (IV)	0	20
比 較 例	1	バリックC	5	40
	2	ラスナイン	20	50
	3	無 添 加	30	100

【0023】表1から本発明のコンクリート用防錆剤は、塩化ナトリウムを含有する水溶液に対して、防錆効果が長期間持続することがわかる。

【0024】（実施例4～6、比較例4～6）コンクリート中の鉄筋の促進腐食試験をJIS A 6205に基いて行なった。防錆剤として参考例で得た水溶性塩 (I) (II) および (IV) を使用し、また比較例としてバリックCおよびラスナインを使用した。防錆剤の添加量は表2に示した。使用した材料としては、普通ポルトランドセメント、青梅砕石 (Max 15mm)、大井川砂を使用し、塩分はJISに規定された5種類の無機塩を所定の割合で混合し、鉄筋はJISに規定された材質の丸1.3mmを用いた。なお、塩分濃度は細骨材に対して0.5%とした。これらの細骨材およ

び防錆剤を用いて、JIS A 6205に基いてコンクリートを練って供試体を作製し、次いで供試体をポリエチ袋に密封し、90℃×3日間放置後、室温×1日放置するサイクルを400時間継続し、その後供試体を割裂して鉄筋をとり出し、腐食した面積を測定して防錆率を求めた。なお、防錆率は、(防錆剤を添加しない場合の鉄筋の腐食面積) から (防錆剤を添加した場合の鉄筋の腐食面積) を差し引いたものを、(防錆剤を添加しない場合の鉄筋の腐食面積) に対する割合として求めた。防錆率の値が大きいほど、防錆効果が優れていることを示す。結果を表2に示した。

【0025】

【表2】

		防 錆 剤		スランプ	空気量	防錆率%
		種 類	添加量			
実 施 例	4	水溶性塩 (II)	1.0kg/m ³	15.3	2.3	84.5
	5	水溶性塩 (III)	1.0kg/m ³	13.8	3.5	80.3
	6	水溶性塩 (IV)	1.0kg/m ³	14.9	2.5	84.9
比 較 例	4	バリックC	3 l/m ³	9.5	2.0	50.5
	5	ラスナイン	3 l/m ³	8.1	2.2	48.2
	6	無 添 加	—	6.4	2.2	0

【0026】表2から本願発明のコンクリート防錆剤は、優れた防錆効果を示すことがわかる。

【0027】

【発明の効果】かくして本発明によれば、コンクリート中の鉄筋の塩害による発錆を抑制するコンクリート用防錆剤を得ることができる。